

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-206710

(43)Date of publication of application : 31.07.2001

(51)Int.CI. C01B 33/12
C09D183/00
H01L 21/312
H01L 21/316

(21)Application number : 2000-011088 (71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 20.01.2000 (72)Inventor : SHIODA ATSUSHI

SHIBA TADAHIRO

KUROSAWA TAKAHIKO

YAMADA KINJI

(54) FORMING METHOD OF SILICA BASE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silica based film useful as an interlaminar insulating film in a semiconductor element or the like and having low density, low dielectric constant, high elastic modulus and low water absorption.

SOLUTION: The silica based film is obtained by applying a coating composition containing polysiloxane A, an organic polymer B and an organic solvent C on a substrate and after removing the organic solvent, heating the substrate at 250-400°C in a vacuum or inert gas atmosphere, next heating it at 250-400°C in an atmosphere of oxygen partial pressure not less than 1 Pa and further heating it at a temperature of 350-470°C in an atmosphere of oxygen partial pressure less than 1 Pa.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開
特開2001-21
(P2001-206)

(43)公開日 平成13年7月31日

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ:
C 01 B 33/12		C 01 B 33/12	C 4
C 09 D 183/00		C 09 D 183/00	4
H 01 L 21/312		H 01 L 21/312	C 5
21/316		21/316	C

審査請求 未請求 請求項の数8 OL

(21)出願番号	特願2000-11088(P2000-11088)	(71)出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番1
(22)出願日	平成12年1月20日(2000.1.20)	(72)発明者	塩田 淳 東京都中央区築地二丁目11番1 エスアール株式会社内
		(72)発明者	柴 唯啓 東京都中央区築地二丁目11番1 エスアール株式会社内
		(74)代理人	100085224 弁理士 白井 重隆

(54)【発明の名称】シリカ系膜の形成方法

(57)【要約】

【課題】半導体素子などにおける層間絶縁膜として有用な、低密度、低誘電率、高弹性率、低吸水率のシリカ系膜を提供する。

【解決手段】(A)ポリシロキサン、(B)有機ポリマーおよび(C)有機溶媒を含むコーティング組成物を基板に塗布し、有機溶媒を除去したのち、真空または不活性ガス雰囲気下で250～400℃に加熱し、次いで酸素分圧1Pa以上の雰囲気下で250～400℃に加熱し、さらに酸素分圧1Pa未満の雰囲気下で350～

(2)

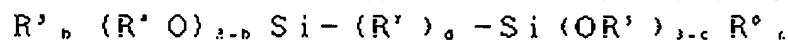
特開2001-

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリシロキサン、(B) 有機ポリマーおよび(C) 有機溶媒を含むコーティング組成物を基板に塗布し、有機溶媒を除去したのち、真空または不活性ガス雰囲気下で250～400℃に加熱し、次いで酸素分圧1Pa以上の中性ガス雰囲気下で250～400℃に加熱し、さらに酸素分圧1Pa未満の雰囲気下で350～470℃に加熱することを特徴とするシリカ系膜の形成方法。



*方法。

【請求項2】 (A) ポリシロキサンが(A-1)下記一般式(1)で表される $R'_{n_1} Si (OR'_{n_2})_{n_3} R'_{n_4}$ 。(式中、 R' は水素原子、フッ素原子または基を示し、 R' は1価の有機基を示し、数を表す。)

(A-2)下記一般式(2)で表される $R'_{n_1} (R'_{n_2} O)_{n_3} Si - (R'_{n_4})_{n_5} - Si (OR'_{n_6})_{n_7} R'_{n_8}$ 。

.....(2)

より均一な層間絶縁膜を形成することを**OG (Spin on Glass) 膜**ラアルコキシランの加水分解生成物を主成分の絶縁膜も使用されるようになってい。体素などの高集積化に伴い、有機SO₂リオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率が開発されている。しかしながら、のさらなる高集積化や多層化に伴い、よりの電気絶縁性が要求されており、したがって表面硬度特性に優れる層間絶縁膜が開発されている。

【0003】そこで、特開平6-1814は、層間絶縁膜材料として、より低誘電率塗布型組成物が開示されている。これは、吸水性が低く、耐クラック性に優れ、絶縁膜を提供することを目的としており、チタン、シリコニウム、ニオブおよびタングステンなどの元素を含む有機分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する化合物とを縮合させてなる、数平均分子量のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形態である。

【0004】また、WO96/00754は、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用するシラン類、シラン以外の金属アルコキシランなどからなる、厚膜塗布が可能で、ラズマ性に優れるシリカ系塗布型絶縁膜を示している。

【0005】さらに、特開平3-203440は、電子部品などの表面平滑化、層間絶縁膜の形成方法。

(式中、 R' 、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 b および c は、同一でも異なっていてもよく、0～2の数を示し、 R' は酸素原子または $- (CH_2)_n -$ 、 $-$ で表される基を示し、 n は1～6を、 d は0または1を示す。)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物の、加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方である請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

【請求項3】 (A) ポリシロキサンが、シラン化合物を、金属キレート化合物、酸性化合物およびアルカリ性化合物の群から選ばれた少なくとも1種の触媒の存在下に、加水分解、縮合されたものである請求項2記載のシリカ系膜の製造方法。

【請求項4】 (B) 有機ポリマーが、ポリエーテル、ポリエスチル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライドおよび(メタ)アクリル系高分子の群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のシリカ系膜の製造方法。

【請求項5】 (C) 有機溶媒の除去を、基板を60～250℃に加熱することにより行なう請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

【請求項6】 酸素分圧が1Pa以上の雰囲気下での加熱を1分～2時間行なう請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

【請求項7】 酸素分圧1Pa未満の雰囲気が不活性雰囲気下である請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

【請求項8】 酸素分圧が1Pa未満の雰囲気下での加熱を1分～3時間行なう請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

(5)

特開2001-

7

トリエトキシシラン、sec-ブチル-トリ-*n*-プロポキシシラン、sec-ブチル-トリ-*n*-ブトキシシラン、sec-ブチル-トリ-sec-ブトキシシラン、sec-ブチル-トリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチル-トリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-*n*-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-*n*-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-*n*-プロポキシシラン、フェニルトリ-*n*-ブトキシシラン、フェニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリ-*n*-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、*γ*-アミノプロビルトリメトキシシラン、*γ*-アミノプロビルトリエトキシシラン、*γ*-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、*γ*-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、*γ*-トリフロロプロビルトリメトキシシラン、*γ*-トリフロロプロビルトリエトキシシランなど；

【0016】ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチル-ジ-*n*-プロポキシシラン、ジメチル-ジ-*isobutyl*-プロポキシシラン、ジメチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジメチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチル-ジ-*n*-ブロポキシシラン、ジエチル-ジ-*isobutyl*-ブロポキシシラン、ジエチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチル-ジ-*n*-ブロポキシシラン、ジエチル-ジ-*isobutyl*-ブロポキシシラン、ジエチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチル-ジ-*n*-ブロポキシシラン、ジエチル-ジ-*isobutyl*-ブロポキシシラン、ジエチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、

ルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブチル-キシシラン、ジ-*n*-ブチル-ジ-*n*-ブト-*n*-ブチル-ジ-sec-ブトキシシブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ル-ジ-フェノキシシラン、ジ-sec-キシシラン、ジ-sec-ブチルジ-*n*-ブロポキシec-ブチル-ジ-*isobutyl*-ブロポキシec-ブチル-ジ-*n*-ブトキシシラン、ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、チル-ジ-tert-ブトキシシラン、チル-ジ-フェノキシシラン、ジ-tertメトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-*n*-ブン、ジ-tert-ブチル-ジ-*isobutyl*-ブン、ジ-tert-ブチル-ジ-sec-ブン、ジ-tert-ブチル-ジ-terラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェニルジメトキシシラン、ジフェニルシラン、ジフェニル-ジ-*n*-ブロポフェニル-ジ-*isobutyl*-ブロポキシシラン、ジフェニルブトキシシラン、ジフェニル-ジ-*tert*シラン、ジフェニルジフェノキシシラン、メトキシシラン、*γ*-アミノプロビルトン、*γ*-アミノプロビルトリエトキシシラン、*γ*-トリフロロプロビルトリメトキシシラン、シプロビルトリエトキシシラン、*γ*-トルトリメトキシシラン、*γ*-トリフロロトキシシランなど；を夢げることができ。【0017】好ましくは、テトラメトキラエトキシシラン、テトラ-*n*-ブロボトラン-*isobutyl*-ブロポキシシラン、テトラン、メチルトリメトキシシラン、メチシラン、メチルトリ-*n*-ブロポキシシラン、エチルラン、エチルトリエトキシシラン、ビニシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブ

(5)

特開2001-

7

トリエトキシシラン、sec-ブチルートリー-*n*-プロポキシシラン、sec-ブチルートリー-*n*-ブロボキシシラン、sec-ブチルートリー-*n*-ブトキシシラン、sec-ブチルートリー-sec-ブトキシシラン、sec-ブチルートリー-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルートリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-*n*-プロボキシシラン、t-ブチルトリ-*n*-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-*n*-プロボキシシラン、フェニルトリ-*n*-ブトキシシラン、フェニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロビルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、 γ -トリフロロプロビルトリメトキシシラン、 γ -トリフロロプロビルトリエトキシシランなど；

【0016】ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチル-ジ-*n*-プロボキシシラン、ジメチル-ジ-*i*so-ブロボキシシラン、ジメチル-ジ-*n*-ブトキシシラン、ジメチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジメチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチル-ジ-*n*-プロボキシシラン、ジエチル-ジ-*i*so-ブロボキシシラン、ジエチル-ジ-*n*-ブトキシシラン、ジエチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジエチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジエチルトリメトキシシラン、ジ-*n*-ブロビルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブロビルエトキシシラン、ジ-*n*-ブロビル-ジ-*n*-ブロボキシシラン、ジ-*n*-ブロビル-ジ-*i*so-ブロボキシシラン、ジ-*n*-ブロビル-ジ-*n*-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブロビル-ジ-sec-ブトキシシラン、

ルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブチル-
キシシラン、ジ-*n*-ブチル-ジ-*n*-ブト-
-*n*-ブチル-ジ-sec-ブトキシシ-
ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、
ル-ジ-フェノキシシラン、ジ-sec-
キシシラン、ジ-sec-ブチルジエト-
-sec-ブチル-ジ-*n*-ブロボキシ-
ec-ブチル-ジ-*i*so-ブロボキシ-
ec-ブチル-ジ-*n*-ブトキシシラン、
ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、
チル-ジ-tert-ブトキシシラン、
チル-ジ-フェノキシシラン、ジ-te-
メトキシシラン、ジ-tert-ブチル-
ン、ジ-tert-ブチル-ジ-*n*-ブ-
ン、ジ-tert-ブチル-ジ-*i*so-
ラン、ジ-tert-ブチル-ジ-*n*-
ン、ジ-tert-ブチル-ジ-sec-
ン、ジ-tert-ブチル-ジ-ter-
ラン、ジ-tert-ブチル-ジ- γ -
シフェニルジメトキシシラン、ジフェニ-
シシラン、ジフェニル-ジ-*n*-ブロボ-
フェニル-ジ-*i*so-ブロボキシシラ-
-ジ-*n*-ブトキシシラン、ジフェニル-
ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-te-
シラン、ジフェニルジフェノキシシラン、
メトキシシラン、 γ -アミノプロビルト-
ン、 γ -アミノプロビルトリエトキシシ-
シドキシプロビルトリメトキシシラン、
シプロビルトリエトキシシラン、 γ -ト-
ルトリメトキシシラン、 γ -トリフロロ-
トキシシランなど；を挙げることができ。
【0017】好ましくは、テトラメトキラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロボ-
トラ-*i*so-ブロボキシシラン、テト-
ラン、メチルトリメトキシシラン、メチ-
シラン、メチルトリ-*n*-ブロボキシシ-
リ-*i*so-ブロボキシシラン、エチル-
ラン、エチルトリエトキシシラン、ビニ-
シラン、ビニルトリエトキシシラン、フ

(5)

特開2001-

9

いて、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。また、一般式(2)のR'である2価の有機基としては、メチレン基、炭素数2~6のアルキレン基などを挙げることができる。一般式(2)のうち、R'が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシシロキサン、ヘキサエトキシシロキサン、ヘキサフェノキシシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタメトキシ-3-メチルシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタエトキシ-3-メチルシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタメトキシ-3-フェニルシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタエトキシ-3-フェニルシロキサン、1,1,1,3,3-テトラメトキシ-1,3-ジメチルシロキサン、1,1,3,3-テトラエトキシ-1,3-ジメチルシロキサン、1,1,3,3-テトラメトキシ-1,3-ジフェニルシロキサン、1,1,3,3-テトラエトキシ-1,3-ジフェニルシロキサン、1,1,3,3-トリメトキシ-1,3-トリエトキシ-1,3-トリメチルシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,3-トリメチルシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,3-トリメチルシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,3-トリメチルシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,3-トリメチルシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,3-トリメチルシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,3-トリメチルシロキサン、1,1,3-トリエトキシ-1,3-トリメチルシロキサンなどを挙げることができる。

【0019】これらのうち、ヘキサメトキシシロキサン、ヘキサエトキシシロキサン、1,1,3,3-テトラメトキシ-1,3-ジメチルシロキサン、1,1,3,3-テトラエトキシ-1,3-ジメチルシロキサン、1,1,3,3-テトラメトキシ-1,3-ジフェニルシロキサン、1,1,3-ジメトキシ-1,1,3,3-テトラメチルシロキサン、1,1,3-ジエトキシ-1,1,3,3-テトラメチルシロキサン、1,1,3-ジエトキシ-1,1,3,3-テトラフェニルシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。

10

10

-テトラメトキシ-1,2-ジフェニル-1,2,2-テトラエトキシ-1,2-ラン、1,1,2-トリメトキシ-1,チルジシラン、1,1,2-トリエトキ-トリメチルジシラン、1,1,2-ト1,2,2-トリフェニルジシラン、1,エトキシ-1,2,2-トリフェニルジ-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラ-1,2-ジエトキシ-1,1,2,ルジシラン、1,2-ジメトキシ-1,トラフェニルジシラン、1,2-ジエト-2,2-テトラフェニルジシランなどを挙げる。

【0021】さらに、一般式(2)における(C₂H₅)_nで表される基の化合物と(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサフェノタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)、(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビフェニルシリル)メタン、ビス(ジエト-リル)メタン、ビス(メトキシジメチル-1,ビス(エトキシジメチルシリル)メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エニルシリル)メタン、ビス(ヘキサエタ-1,ビス(ヘキサエトキシシリル)エタ-1,ビス(ヘキサフェノキシシリル)エタ-1,ビス(ジメトキシフェニル)エタ-1,ビス(ジエトキシフェニルシリル)エタ-1,ビス(メトキシジメチルシリル)エタ-1,ビメチルシリル)エタ-1,ビス(エトキシジフェニル-1,3-ビス(ヘキサメトキシシリル-1,3-ビス(ヘキサエトキシシリル)ブ-1,3-ビス(ヘキサフェノキシシリル)ブ-1,3-ビス(ジメトキシメチルシリル)ブロ-1,ビス(ジエトキシメチルシリル)ブロバ-1,3-ビス(ジエトキシフェニルシリル)ブロバ-1,3-ビス(ジエトキシフェニルシリル)ブロバ-1,3-ビス(メトキシジメチルシリル)ブロバン、

(7)

特關 2001 -

11

エトキシー-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、ビス(ヘキサメトキシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタンを、好ましい例として挙げることができる。本発明において、(A)成分としては、上記化合物(A-1)を使用することが好ましく、特に一般式(1)において、 $a=0$ の化合物および $a=1$ の化合物を併用することが好ましい。

〔0023〕なお、上記(A)成分を構成する化合物(A-1)～(A-2)を加水分解、縮合させる際に、R¹ O-基、R² O-基およびR³ O-基の総量1モル当たり、0.25～3モルの水を用いることが好ましく、0.3～2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.25～3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する懼れが無く、また、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の懼れが少ないためである。

【0024】また、(A)成分を構成する化合物(A-1)～(A-2)を加水分解、縮合させる際には、触媒を使用してもよい。この際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、酸性化合物(有機酸、無機酸)、アルカリ性化合物(有機塩基、無機塩基)を挙げることができる。なお、(A)ポリオルガノシロキサンとしては、化合物(A-1)および(A-2)もしくはいずれか一方を、触媒の少なくとも1種、すなわち金属キレート化合物、酸性化合物またはアルカリ性化合物にいずれかの触媒を用いて、加水分解・縮合して調製し、これに他の触媒で調製した他の(A)成分を併用してもよい。

【0025】金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ト

19

20

30

49

ン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセト)チタン、ジ- α -ブトキシ・ビス(アセト)チタン、モノエトキシ・トリス(トリナート)チタン、モノ- α -ブロボキセチルアセトナート)チタン、モノ- α -トリス(アセチルアセトナート)チタン、トキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン-sec-ブトキシ・トリス(アセチルチタン、モノ- α -ブトキシ・トリス(アセト)チタン、テトラキス(アセチルチタン、トリエトキシ・モノ(エチルアト)チタン、トリ- α -ブロボキシ・モノアセテート)チタン、トリ- α -ブロ(エチルアセトアセテート)チタン、トシ・モノ(エチルアセトアセテート)チec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアシ、トリ- α -ブトキシ・モノ(エチルト)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルト)チタン、ジ- α -ブロボキシ・ビスアセテート)チタン、ジ- α -ブロボキルアセトアセテート)チタン、ジ- α - β (エチルアセトアセテート)チタン、ジキシ・ビス(エチルアセトアセテート)-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテモノエトキシ・トリス(エチルアセトアシ、モノ- α -ブロボキシ・トリス(エテート)チタン、モノ- α -ブロボキシルアセトアセテート)チタン、モノ- α リス(エチルアセトアセテート)チタン-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセ-ン、モノ- α -ブトキシ・トリス(エチート)チタン、テトラキス(エチルアセチタン、モノ(アセチルアセトナート)アセトアセテート)チタン、ビス(アセト)ビス(エチルアセトアセテート)チ(アセチルアセトナート)モノ(エチルト)チタンなどのチタンキレート化合物【0026】トリエトキシ・モノ(アセト)ジルコニウム、トリ- α -ブロボキチルアセトナート)ジルコニウム、トリ

(8)

13

ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- α -ブトキシ-ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ-トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ- α -ブロボキシ-トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ- β -ブロボキシ-トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ- γ -ブトキシ-トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ- δ -sec-ブトキシ-トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ- ϵ -ブトキシ-トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ- ζ -ブトキシ-モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ- α -ブロボキシ-モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ- β -ブロボキシ-モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ- γ -ブロボキシ-モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ- δ -sec-ブトキシ-モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ- ϵ -ブトキシ-モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジエトキシ-ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ- α -ブロボキシ-ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ- β -ブロボキシ-ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ- γ -ブロボキシ-ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ- δ -sec-ブトキシ-ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ- ϵ -ブトキシ-ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノエトキシ-トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ- α -ブロボキシ-トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ- β -ブロボキシ-トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ- γ -ブロボキシ-トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ- δ -sec-ブトキシ-トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ- ϵ -ブトキシ-トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ビス(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ(アセチルアセトナート)モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物：

特開2001-

14

ノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、キ酸、マロン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒
ることができる。無機酸としては、例え
酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げる
【0029】有機塩基としては、例え
ロール、ビペラシン、ピロリジン、ビペ
ン、トリメチルアミン、トリエチルアミ
ールアミン、ジエタノールアミン、ジメ
ールアミン、モノメチルジエタノールア
ノールアミン、ジアザビンクロオクラン、
ロノナン、ジアザビンクロウンデセン、
ンモニウムハイドロオキサイドなどを挙
る。無機塩基としては、例え、アンモ
トリウム、水酸化カリウム、水酸化バリ
ルシウムなどを挙げることができる。

【0030】これら触媒のうち、有機塩
有機酸、無機酸が好ましく、より好まし
無機塩基を挙げることができる。有機酸
酢酸、シウ酸、マレイン酸、マロン酸
これらの触媒は、1種あるいは2種以上を
もよい。

【0031】上記触媒の使用量は、化合
(A-2)に含まれるR¹ O-基、R²
' O-基の総量1モルに対して、通常
~0.05モル、好ましくは0.000
モルである。

【0032】(A)成分の分子量は、G
粘度、光散乱測定)法による重合平均分
くは500~1,000万、さらに好ま
900万、特に好ましくは1,000~
る。500未満では、塗膜の均一性が低
る。

【0033】(B) 有機ポリマー
(B)成分は、ポリエーテル、ポリエス
ポネート、ポリアンハイドライド、および
リル系重合体の群から選ばれた少なくと
【0034】このうち、(B)成分を織

(9)

特開2001-

15

マー、およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、ブロビルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロビルエーテル、3-トリエトキシシリルプロビルエーテルなどのほか、ポリエチレングリコールモノベンチルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ポリエチレングリコールモノペプチルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクチルエーテル、ポリエチレングリコールモノノニルエーテル、ポリエチレングリコールモノデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノウンデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノドデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノテトラデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノベンタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキサデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘブタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノノナデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノイコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘニコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノドコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノテトラコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノベンタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘブタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノノナコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリアコンタニルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキルエーテル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、ブロビルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル 3-トリメトキシシリルプロビルエーテ

19

20

30

40

16

ルエーテル、ポリエチレングリコールモノフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-デカニルフェニルエーテル、ポリエチレンモノ-p-ウンデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ドデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-フエニルエーテル、ポリエチレングリコートラデカニルフェニルエーテル、ポリエチレンモノ-p-ベンタデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘキサデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノカニルフェニルエーテル、ポリエチレン-p-オクタデカニルフェニルエーテル、グリコールモノ-p-ノナデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-オクタデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-トリコサニルフェニルエーテルなど、ポリエチレングリコールエーテル類およびそのメチルエーテル、ブロビルエーテル、トリメトキル、トリエトキシシリルエーテル、トリルエーテル、トリエトキシシリルメチル、エトキシシリルメチルエーテル、2-トルエチルエーテル、2-トリエトキシシリル、3-トリメトキシシリルプロビル、トリエトキシシリルプロビルエーテルなどのポリエチレングリコール-p-アルキルフェニルエスチル、ポリエチレングリコールモノヘール、ポリエチレングリコールモノヘブタポリエチレングリコールモノオクタノン酸エステル、エチレングリコールモノノナノン酸エステル、シングリコールモノデカン酸エステル、ポリコールモノウンデカン酸エステル、ポリエチールモノドデカン酸エステル、ポリエチモノトリデカン酸エステル、ポリエチレ

(10)

特開2001-

17

酸エステル、ポリエチレングリコールモノベンタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノノナコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリアコンタン酸エステルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル誘導体などを挙げることができる。これらのポリエーテルは、1種単独あるいは2種以上を併用することができる。

【0037】ポリエーテルのGPC法による重壙平均分子量は、通常、300~300,000、好ましくは300~200,000、特に好ましくは300~100,000である。

【0038】また、(B)成分を構成するポリエステルとしては、炭素数2~12の脂肪族鎖およびエステル結合を繰り返し単位中に含む化合物を挙げることができ、例えば、ポリカブロラクトン、ポリビバロラクトン、ポリエチレンオキサレート、ポリエチレンマロネート、ポリエチレンスクシネート、ポリエチレングリタレート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンピメレート、ポリエチレンスペレート、ポリエチレンアゼラート、ポリエチレンセバケート、ポリプロビレンオキサレート、ポリプロビレンマロネート、ポリプロビレンスクシネート、ポリプロビレングリタレート、ポリプロビレンアジペート、ポリプロビレンピメレート、ポリプロビレンスペレート、ポリプロビレンアゼラート、ポリプロビレンセバケート、ポリブチレンオキサレート、ポリブチレンマロネート、ポリブチレンスクシネート、ポリブチレングリタレート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンピメレート、ポリブチレンスペレート、ポリブチレンアゼラート、ポリブチレンセバケート、ポリオキシジエチレンカーボネート、

ルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-シリルプロピルエーテル、メチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリルエスティル、トリメトキシシリルメチルエトキシシリルメチルエスティル、2-トルエチルエスティル、2-トリエトキシシリル、3-トリメトキシシリルプロピル、トリエトキシシリルプロピルエスティルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピル、トリエトキシシリルプロピルエスティルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル誘導体及び脂アルキルエスティル誘導体が挙げられる。エスティルは、1種単独あるいは2種以上が併用することができる。

【0039】ポリエステルのGPC法による重壙平均分子量は、通常、300~300,000、000~200,000、特に好ましくは100,000である。

【0040】さらに、(B)成分を構成するポリエチレンカーボネートとしては、繰り返し単位中の炭素脂肪族族ボリカーボネートを挙げることができる。ポリエチレンカーボネート、ポリプロピト、ポリトリメチレンカーボネート、ボンカーボネート、ボリベンタメチレンカリヘキサメチレンカーボネート、ボリヘーボネート、ボリオクタメチレンカーボネート、ボリデカメチト、ボリオキシジエチレンカーボネート、ジオキシオクタンカーボネート、ボリトリオキシウンデカンカーボネート、ボビレンカーボネート、ボリシクロベンタト、ボリシクロヘキサンカーボネートなどのカーボネート、およびそのメチルエステル、プロピルエスティル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリルエスティル、トリルエスティル、トリメトキシシリルメチルエトキシシリルメチルエスティル、2-トルエチルエスティル、2-トリエトキシシリル、3-トリメトキシシリルプロピル、

(11)

特開2001-

19

ン酸から得られるポリアンハイドライドが挙げられ、例えば、ポリオキサリックアンハイドライド、ポリマロニックアンハイドライド、ポリスクシニックアンハイドライド、ポリグルタリックアンハイドライド、ポリアジピックアンハイドライド、ポリビメリックアンハイドライド、ポリスペリックアンハイドライド、ポリアセタリックアンハイドライド、ポリセバシックアンハイドライドなどの脂肪族ポリアンハイドライド、およびそのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエステル、トリエトキシシリルエステル、トリブロボキシシリルエステル、トリメトキシシリルメチルエステル、トリエトキシシリルメチルエステル、2-トリメトキシシリルエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエステル、3-トリエトキシシリルプロピルエステルなどの脂肪族ポリアンハイドライドアルキルエステル誘導体などが挙げられる。これらのポリアンハイドライドは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0043】ポリアンハイドライドのGPC法による重置平均分子量は、通常、300～300,000、好ましくは300～200,000、特に好ましくは300～100,000である。

【0044】さらに、(B)成分を構成する(メタ)アクリル系重合体としては、ポリオキシエチル基、ポリオキシプロピル基、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基の群より選ばれた少なくとも1種を有する(メタ)アクリル系重合体が挙げられる。上記(メタ)アクリル系重合体は、アクリル酸、メタクリル酸、上記官能基を有するアクリル酸誘導体、上記官能基を有するメタクリル酸誘導体、上記官能基を有さないアクリル酸エステルおよび上記官能基を有さないメタクリル酸エステルより構成される。

【0045】上記官能基を有するアクリル酸誘導体の具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロ

20

20

リシジルアクリレートなどのモノアクリレングリコールジアクリレート、ポリールジアクリレートなどのジアクリレートが挙げられる。これらは、1種または2種以上でもよい。

【0046】上記官能基を有するメタクリル基の具体例としては、2-ヒドロキシエチル、ジエチレングリコールメタクリレート、メトキシコールメタクリレート、メトキシポリエチルメタクリレート、エトキシジエチレンクリレート、エトキシポリエチレンクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリルビレングリコールメタクリレート、ポリコールメタクリレート、メトキシジプロールメタクリレート、メトキシポリプロピルメタクリレート、エトキシジプロピレタクリレート、エトキシポリプロピレンクリレート、2-ジメチルアミノエチル、2-ジエチルアミノエチルメタクリリルアミド、N-メチルメタクリルアミメチルメタクリルアミド、N-メチローミド、グリシジルメタクリレートなどのアート類；ジエチレングリコールジメタクリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピジメタクリレートなどのジメタクリレートが挙げられる。これらは、1種または2種以上でもよい。

【0047】上記官能基を有さないアクリル基の具体例としては、メチルアクリレート、n-ブロピルアクリレート、i-アクリレート、n-ブチルアクリレート、ルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘプチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアデシルアクリレート、テトラデシルアザデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、クロヘキシルアクリレート、2-エチル-

(12)

特開2001-

21

クリレート、ネオベンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンクリコールジアクリレート、2, 2-ビス(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパンなどのシアクリレート類；トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのトリアクリレート類；ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどのテトラアクリレート類などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0048】上記官能基を有さないメタクリル酸エステルの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロビルメタクリレート、iso-ブロビルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、ter-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-メトキシプロピルメタクリレート、2-エトキシプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルカルピトールメタクリレート、ノニルフェニルメタクリレート、ノニルフェニルカルピトールメタクリレート、ジシクロベンテニルオキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどのモノメタクリレート類；エチレンクリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオベンチルグリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンクリコールジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパンなどのジメタクリレート類；トリメチロールエタントリエタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリレート類などが挙げられる。これらは、1種また

10

20

30

40

22

メタクリル酸、上記官能基を有するアクリル酸および上記官能基を有するメタクリル酸誘導体の場合は、得られる硬化物塗膜中の大きくなり微細配線間の層間絶縁膜材料ない。

【0050】本発明において、(メタ)・重合体は、上記アクリル酸、メタクリル酸誘導体およびメタクリル酸誘導体以外のモノマーを40モル%以下共重合している。カル重合性モノマーとしては、アクリロ、不飽和ニトリル、メチルビニルケトンなど、スチレン、 α -メチルスチレンなどを挙げることができる。

【0051】本発明において、(メタ)・重合体のGPC法による数平均分子量は、1, 00, 000、好ましくは1, 000~50, 000。以上の(B)有機ポリマーは、1種、上を混合して使用することができる。本記(B)成分を用いることで、得られる下させ、低誘電率を達成することができ、どにおける層間絶縁膜として有用である。リマーの使用量は、(A)成分(完全加算)100重量部に対し、通常、1~80%、好ましくは5~65重量部である。1重量部率を下げる効果が小さく、一方、80%重量部と、機械的強度が低下する。ここで、完結物とは、化合物(A-1)~(A-2)、 α -基、 $\text{S}(\text{OR})_2$ 基や $\text{Si}(\text{OR})_3$ 基が1して $\text{S}(\text{OH})_2$ 基となり、さらに完全縮合構造になったものをいう。

【0052】(C)有機溶媒

本発明に用いられるコーティング組成物および(B)成分を、(C)有機溶媒にしてなる。ここで、(C)有機溶媒として、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種。このうち、アルコール系溶媒としては、タノール、n-ブロバンノール、1-ブロブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、n-ペンタノール、1-

(13)

23

ル、メチルシクロヘキサンオール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンオール、ベンジルアルコール、ジアセトアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0053】エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ベンタンジオール-2, 4, 2-メチルベンタンジオール-2, 4, ヘキサンジオール-2, 5, ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサンジオール-1, 3, ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを擇ることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0054】これらアルコールのうち、 α -ブロバノール、 β -ブロバノール、 α -ブタノール、 β -ブタノール、sec-ブタノール、 α -ブタノール、 β -ペンタノール、 α -ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、 β -ペンタノール、3-メトキシブタノール、 α -ヘキサンオール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサンオール、2-エチルブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。

特開2001-

24

-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、シジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサ-2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘ-1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオブタンジオンなどの β -ジケトン類など；これらのケトン系溶媒は、1種あるいはに使用してもよい。

【0056】アミド系溶媒としては、 α -メチルホルムアミド、N, N-ジメチド、N-エチルホルムアミド、N, N-アミド、アセトアミド、N-メチルアセトジメチルアセトアミド、N-エチルN, N-ジエチルアセトアミド、N-メアミド、N-メチルピロリドン、N-ホン、N-ホルミルピペリシン、N-ホルン、N-アセチルモルホリン、N-アセン、N-アセチルピロリジンなどが挙げ、アミド系溶媒は、1種あるいは2種以上でもよい。

【0057】エステル系溶媒としては、 α -ネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ル、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチバレロラクトン、酢酸 γ -ブロビル、ル、酢酸 α -ブチル、酢酸 β -ブチル、 β チル、酢酸 α -ベンチル、酢酸sec-3-メトキシブチル、酢酸メチルベンチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、 β 酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロ-n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エーテルモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリ-ブチルエーテル、酢酸プロピレングチルエーテル、酢酸プロピレングリコールエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル。

(14)

特開2001-

25

は、上記の(C)有機溶媒を含有するが、(A)成分を構成する化合物(A-1)および(A-2)もしくはいずれか一方を加水分解・縮合する際に、同様の溶媒を使用することができる。

【0059】具体的には、化合物(A-1)および(A-2)もしくはいずれか一方を溶解させた溶媒中に、水または上記(C)有機溶媒中で希釈した水を断続的あるいは連續的に添加する。この際、触媒は、溶媒中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0～100°C、好ましくは15～90°Cである。

【0060】その他の添加剤：本発明に用いられるコatings組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、界面活性剤、pH調整剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を上記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30mμ、好ましくは10～20mμ、固形分濃度が10～40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびインプロパンノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げることができる。pH調整剤としては、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基などが挙げられ、具体的には、化合物(A-1)、(A-2)の加水分解・縮合の際に用いられる酸性化合物やアルカリ性化合物と同様の化合物を例示することができる。

【0061】組成物の調製方法：本発明に用いられる組成物を調製するに際しては、例えば、(C)有機溶媒中、(A)成分を構成する化合物(A-1)～(A-2)を混合して、水を連續的または断続的に添加して、

26

的あるいは断続的に添加して、加水分解したのち、(B)成分を混合する方法。

③(A)成分を構成する化合物(A-1)～(A-2)、(B)成分および(C)成分から、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応。

④(A)成分を構成する化合物(A-1)～(A-2)、(B)成分および(C)成分から、所定量の水を連續的あるいは断続的に添加、縮合反応を行なう方法。

10 【0063】このようにして得られる上形分濃度は、好ましくは、2～30重量%で、目的に応じて適宜調整される。組成物の2～30重量%であると、塗膜の膜厚があり、保存安定性もより優れるものである。固形分濃度の調整は、必要であれば、(C)有機溶媒による希釈によって行わ。

【0064】このようにして得られる組成物に応じて、フィルターでろ過したのち、使用する。フィルターは、ポリエチレン、ポリ、セルロース、セルロースアセテート、ポリエーテルサルホン、四フッ化エチル、ポリアミドなどの材質のものを使用する。好ましくは、孔径0.2μm以下、フィルター、特に好ましくは、孔径0.1μm以下、TFE製フィルターを用いることが、組成物除去し、得られる塗膜の均一性が優れる。上記のようなフィルターは、材質や孔径を組み合わせて使用することができ、また、孔径の異なるものを、複数個組み合わせて使用することができる。

【0065】基板

本発明に用いられる上記組成物を用いては、まず本発明の組成物を基板に塗布する。ここで、本発明の組成物を塗布する板としては、半導体、ガラス、セラミックが挙げられる。また、塗布方法としては、ドット、ディッピング、ローラーブレードなどがある。本発明の組成物は、特にシリコンウエハ、SiNウエハなどの上に塗布されることに適している。この際の膜厚は、

(15)

特開2001-

27

加熱し、基板から有機溶剤を揮発させたのち（プレベーク）、真空または不活性ガス雰囲気下で250～400°Cに加熱し（第1次ソフトベーク）、次いで酸素分圧1Pa以上の雰囲気下で250～400°Cに加熱し（第2次ソフトベーク）、さらに酸素分圧1Pa未満の雰囲気下で350～470°Cに加熱して（ファイナルアニール）、シリカ系膜を得る。

【0067】プレベーク；ここで、塗膜を形成するには、上記（A）～（B）成分を（C）有機溶媒に溶解（分散）してなるコーティング組成物を基板に塗布し、有機溶媒を除去する。この工程を「プレベーク」と呼ぶ。このプレベークに必要な温度は、基板を、好ましくは60°C～250°C、さらに好ましくは70～230°Cに加熱するが、このプレベークの温度は、用いられる（C）有機溶剤の種類に依存する。60°C未満では、溶剤の蒸発が完全ではなく、ソフトベーク中に溶剤の急激な蒸発が起こる恐れがあり、均一性の良い膜が得られなくなる可能性がある。この際、（C）有機溶剤の除去に使用する加熱源は、通常、ホットプレートであるが、ランプアニール、オープン、縦型加熱炉などを用いることができる。有機溶剤の除去に必要な時間は、好ましくは30秒～5分程度であり、この時間は、加熱温度と有機溶剤の種類に依存する。このプレベーク工程では、溶剤の蒸発とともに、一部（A）成分の縮合反応が生じることもある。

【0068】第1次ソフトベーク；この有機溶剤を除去した塗布膜（以下「塗布膜」ともいう）は、次いで、真空または不活性ガス雰囲気下で250～400°C、好ましくは300～390°Cの温度にて、好ましくは1分～2時間、さらに好ましくは3分～1時間、熱処理される（「第1次ソフトベーク」と呼ぶ）。この第1次ソフトベーク処理は、上記（B）有機ポリマー成分を分散させ、膜を低密度化するとともに、上記（A）成分の硬化を促進し、（A）成分に含まれるシラノール基やアルコキシド基などを効率よく相互に縮合させ、強靭でかつ電気絶縁性に優れた膜を形成するのに役立つ。第1次ソフトベークの際に用いる不活性ガス雰囲気とは、例えば、窒素やアルゴン、ヘリウムなどである。通常、不活性ガス雰囲気下での処理は、常圧にて行なわれるが、例えば1Pa～10,000Pa程度の減圧下で行なうこ

10

20

30

40

28

分であり、一方、2時間を超えても、機があまりない。この第1次ソフトベークの熱源は、プレベーク同様、通常、ホットプレートであるが、ランプアニール、オープン、縦型加熱炉などができる。この際、加熱装置の部品化性を備えている必要がある。

【0070】第2次ソフトベーク；上記の1次ソフトベーク処理した塗布膜は、次いで、酸素分圧1Pa以上の雰囲気下で250～400°C、好ましくは300～390°Cの温度にて、好ましくは1分～2時間、さらに好ましくは1分～2時間、熱処理される（「第2次ソフトベーク」と呼ぶ）。この第2次ソフトベーク処理は、ポリマーの分解残渣物を完全に除去し、分子を無くすとともに、（A）成分に含まれるアルコキシド基などを効率よく相互に縮合させ、かつ電気絶縁性に優れた膜を形成する。第2次ソフトベークの際に用いる酸素としては、例えば空気であり、または、窒素、ヘリウムなどの不活性ガスと酸素の混合気である。通常、この処理は、常圧にて行なうば1Pa～10,000Pa程度の減圧も可能である。

【0071】このソフトベーク処理を、1Pa未満の雰囲気下、または250°C未満で、機械的特性の向上が不充分である。また、この温度が400°Cを超える温度で行なう場合、（A）成分に含まれるアルキル基などの有機基が熱で変化された部位がシラノールなどに変化する。性の高い膜となり、半導体装置に用いられて適さない。さらに、ソフトベーク処理では、機械的特性の向上が不充分である揮発成分が多くなってしまう。一方、機械的特性の向上があまりない。これに用いられる加熱源は、プレベーク同様、ホットプレートであるが、ランプアニール、オープン、縦型加熱炉などを用いることができる。この際、材が十分な耐酸化性を備えている必要がある。

【0072】ファイナルアニール処理；ソフトベーク（第1次～第2次）を終了し、

(15)

特開2001-

29

まれるアルキル基などの有機基が酸化されてシラノール基が生成し、膜が吸湿しやすくなる。その結果、膜が吸湿すると、膜の誘電率が上昇したり、絶縁特性が劣った膜となりやすい。このファイナルアニールは、通常、ソフトベークよりも高い温度、すなわち350°C~470°Cにて行なわれ、このファイナルアニール処理により、膜は半導体装置用の絶縁膜に必要な低誘電率、高絶縁性、高強度の特性を得るに至る。このファイナルアニール処理が不十分であった場合、得られた本発明によるシリカ系膜は、期待どおりの低誘電率、高絶縁性、高強度の特性を得るに至るに至らない。一方、ファイナルアニール処理の温度が高すぎると、(A)成分に含まれるアルキル基などの有機基が分解して、膜密度が高くなり、誘電率が上昇したりする。さらに、ファイナルアニール処理時間が、1分未満では、(A)成分の最終的な縮合度が低くなり、低誘電率を維持できず、一方、3時間を超えて、機械的強度の向上はあまりない。このファイナルアニール処理の加熱源は、ホットプレート、ランプアニール装置、オーブン、焼成炉などを用いることができる。

【0074】これらのプレベーク、ソフトベーク、ファイナルアニール処理は、おののの処理において異なる条件(温度、雰囲気)を複数回行なうステップ処理を行なっても良い。例えば、プレベークを80°C、1分間行なったのち、さらに、200°Cで3分間行なうなどの方法が挙げられる。

【0075】このようにして得られる本発明のシリカ系膜の誘電率は、低誘電率であり、通常、2.6~1.2、好ましくは2.5~1.2、さらに好ましくは2.4~1.2である。この誘電率は、本発明に用いられる組成物中の(B)成分の含有量により調整することができる。なお、本発明のシリカ系膜の炭素含量は、通常、5~20重量%である。

【0076】また、本発明のシリカ系膜は、高弾性率を有し、ヤング率が、通常、3~10GPa、好ましくは4~10GPaである。この弾性率は、本発明に記載の方法で調製した(A)成分の加水分解縮合物を本発明記載の方法で焼成することにより得られる。

【0077】さらに、本発明のシリカ系膜は、膜密度が通常、0.35~1.25g/cm³、好ましくは

10

30

者は認められない。この低吸水性は、例、における膜形成用組成物中の化合物(A)、本発明に記載の範囲とすることにより得る。

【0079】本発明のシリカ系膜は、低に優れ、高弾性率であり、さらに塗布膜率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表ことから、LSI、システムLSI、DAM、RDRAM、D-RDRAMなど、層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素絶縁膜などの用途に有用である。また、系膜を有する半導体装置は、金属配線間絶縁膜として有するものである。

【0080】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明する。ただし、以下の記載は、本概括的に示すものであり、特に理由なく、より本発明は限定されるものではない。

20

より比較例中の部および%は、特記しない重畠部および重畠%であることを示す。実施例中では、R¹O-基、R²O-基基を総称して「OR」と略記することが、各種の評価は、次のようにして行なった。

【0081】重畠平均分子量

下記条件によるゲルパーミエーションケー(GPC) (屈折率、粘度、光散乱測定)。

30

試料溶液：シラン化合物の加水分解縮合度が0.25%となるように、10mMのメタノールで希釈し、GPC(屈折率測定)用試料溶液とした。

装置：東ソー(株)製、GPCシステムC-8020

東ソー(株)製、カラム Alpha 50

ピスコテック社製、粘度検出器および光モデル T-60 デュアルメーター

40

キャリア溶液：10mMのLiBrを含むキャリア溶液濃度：1mM/m³

音から算出した。

導性率(ヤング率)

得られた膜を、ナノインデンターXP (MST社製) を用いて、連続剛性測定法により測定した。

【0083】吸水性

得られた塗膜を 127°C 、2.5 atm、100% RH の環境に1時間放置し、放置後の塗膜のIRスペクトルを観察した。放置前の塗膜のIRスペクトルと比較して、 $3,500\text{ cm}^{-1}$ 付近の H_2O に起因する吸収の有無を観察し、吸水性を下記基準に従い評価した。

○：吸収なし

×：吸收有り

【0084】製造例1 [(メタ)アクリル系高分子の合成]

100m! フラスコに、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート20.0g、アゾイソブチロニトリル(AIBN)0.33g、2-メルカプトエタノール0.20gおよび3-メトキシメチルプロピオネート3.0gを入れ溶解させた。系内を窒素ガスで置換したのち、80°Cのオイルバスで加熱しながら、7時間攪拌すると粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が7,500、重頭平均分子量が14,000であった。

【0085】実施例1

(A) 成分の調製：テトラメトキシシラン 101.3 g (完全加水分解縮合物換算: 40.0 g)、メチルトリメトキシシラン 203.0 g (完全加水分解縮合物換算: 100.0 g)、ジメチルジメトキシシラン 97.3 g (完全加水分解縮合物換算: 60.0 g)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 559.3 g、メチル-n-ペンチルケトン 239.7 g の混合溶液に、マレイン酸 1.0 g (触媒/SiOR = 0.001 mol/mol) を水 157.7 g (H₂O/SiOR = 1.0 mol/mol) に溶かした水溶液を室温で 1 時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに 60 °C で 2 時間反応させたのち、減圧下で全溶液量 1,000 g となるまで濃縮し、固体分含有量 20% のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製：上記で得たポリシロキサンゾル 100 g (固形分 20%) に、ポリオキシシチレン-ポリオキシ

(17)

特閏2001-

31

32

価した。結果を表1に示す。

[0086] 寒症例2

(A) 成分の調製：テトラメトキシシシジ（完全加水分解縮合物換算：40.0 g）リメトキシシラン324.7 g（完全加算：160.0 g）、酢酸プロピレンジチルエーテル783.3 g、ジーネーブ（エチルアセトアセテート）チタン（触0.004 mol比）の混合溶液に、水19 (H₂O/SiOR = 1.0 mol比) で1時間かけて滴下した。混合物の滴下60°Cで2時間反応させたのち、アセチ0.0 gを加え、その後、減圧下で全溶18 じとなるまで濃縮し、固形分含有量20%サンゴルを得た。

組成物の調製：上記で得たポリシロキザ（固形分20 g）に、ポリオキシシエチ（重塗平均分子量：約5,000）3.得られた混合物を8インチシリコンウエ20 ート法により塗布し、プレベークとして3分間、次いで窒素下、200°Cで91次ソフトピークとして、10 Paの減で20分間加熱したのち、さらに第2次して、酸素分圧10 Pa下、380°Cでし、次いでファイナルアニール処理とし5°Cで1時間加熱し、無色透明の膜を形うにして得られた膜を評価した。結果を：【0087】実施例3

(A) 成分の調製：テトラメトキシシシジ（完全加水分解縮合物換算：60.0 g）リメトキシシラン284.1 g（完全加算：140.0 g）、N,N-ジメチル98.8 gの混合溶液に、シュウ酸1.1 mol (OR = 0.001 mol比) を水150/SiOR = 1.0 mol比) に溶か混で1時間かけて滴下した。混合物の滴に60°Cで2時間反応させたのち、減圧1.000 gとなるまで濃縮し、固形分ポリシロキサンゴルを得た。

組成物の調製：上記で得たポリシロキサ

(18)

特開2001-

33

形成した。このようにして得られた膜を評価した。結果を表1に示す。

【0088】実施例4

テトラメトキシシラン101.3g(完全加水分解縮合物換算:40.0g)、メチルトリメトキシシラン324.7g(完全加水分解縮合物換算:160.0g)、N,N-ジメチルアセトアミド783.3g、ジ-i-ブロボキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン(触媒/SiOR=0.004mol:1比)の混合溶液に、水176.8g(H₂O/SiOR=1.0mol:1比)を60°C加温下で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60°Cで2時間反応させたのち、アセチルアセトン100.0gを加え、その後、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製:上記で得たポリシロキサンゾル100g(固形分20g)に、ポリセバシックアンハイドライト(重均分子量:約4000)3.5gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウェハ上にスピンドル法により塗布し、プレーベークとして、大気中180°Cで3分間、次いで第1次ソフトベークとして、窒素雰囲気下、380°Cで30分間加熱したのち、さらに第2次ソフトベークとして、1.3Paの酸素雰囲気下、380°Cで30分間加熱し、さらに真空下、450°Cで0.5時間加熱し、無色透明の膜を形成した。このようにして得られた膜を評価した。結果を表1に示す。

【0089】実施例5

(A) 成分の調製: テトラメトキシシラン101.3g(完全加水分解縮合物換算:40.0g)、メチルトリメトキシシラン203.0g(完全加水分解縮合物換算*

(18)

34

*算:100.0g)、ジメチルジメトキシル-*n*-ベンチルケトン239.7g、マレイン酸1.0g(触媒/SiOR=1比)を水157.7g(H₂O/SiOR=0.01比)に溶かした水溶液を室温で1時滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60°Cせたのち、減圧下で全溶液量1,000g縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製: 上記で得たポリシロキサンゾル(固形分20g)に、製造例1記載の(1)を添加し、得られた混合物を8インチシリコンウェハ上にスピンドル法により塗布し、プレーベークとして、大気中80°Cで3分間、次いで第1次ソフトベークとして、窒素下350°Cで30分間加熱したのち、2次ソフトベークとして、圧力1.3Pa以下、350°Cで15分間加熱し、次いでニール処理として、真空下420°Cで11色透明の膜を形成した。このようにして得られた結果を表1に示す。

【0090】比較例1

実施例1において、ポリオキシエチレンロビレン-ポリオキシエチレンブロック用しない以外は、実施例1と同様にしてし、基板に塗布し加熱して、膜を形成し、成物および膜の評価を、実施例1と同様結果を表1に示す。

【0091】

【表1】

	実施例	比較例				
	1	2	3	4	5	1
誘電率	2.16	2.30	2.10	2.35	2.25	2.76
膜密度 (g/cm ³)	0.84	0.92	0.85	0.96	0.90	1.26

(19)

特開2001-

フロントページの続き

(72)発明者 黒澤 孝彦 F ターム(参考) 4G072 AA28 BB09 CC13
東京都中央区築地二丁目11番24号 シェイ FF04 FF09 GG03
エスアール株式会社内 JJ11 JJ13 JJ47
(72)発明者 山田 欣司 KK09 KK17 LL11
東京都中央区築地二丁目11番24号 シェイ LL15 MM01 NN21
エスアール株式会社内 UU01 UU39
4J038 CG002 DD002 DE
DL031 HA236 JA
JC13 JC38 KA06
NA17 NA21 PA19
PC03 PC04
5F058 AA04 AA10 AC03
AH01 AH02